



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I583848 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：100147614

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 21 日

(51)Int. Cl. : **D21H17/57 (2006.01)**

(30)優先權：2010/12/22 美國

12/975,470

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)

德國

拜耳材料科學有限責任公司 (美國) BAYER MATERIALSCIENCE LLC (US)

美國

(72)發明人：桑莫 史蒂芬 SOMMER, STEFAN (DE)；魯曼 艾爾漢 LUEHMANN, ERHARD (DE)；德弗查克 麥可 DVORCHAK, MICHAEL J. (US)；烏娜 賽爾坎 UNAL, SERKAN (US)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

(56)參考文獻：

CN 101240058A

US 3971764

審查人員：張玉台

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：2 共 42 頁

(54)名稱

製造上膠及／或溼強度化紙、紙板及硬紙板之方法

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF SIZED AND/OR WET-STRENGTH PAPERS,
PAPERBOARDS AND CARDBOARDS

(57)摘要

本發明係關於製造上膠及／或濕強度化紙、紙板或硬紙板之方法，其中將含有水和至少一聚合物之水性輻射硬化型分散液(其特徵在於聚合物含有陽離子基團)與懸浮木漿及／或化學紙漿混合，並將此混合物經篩濾、擠壓、熱乾燥，接著照射輻射硬化，其特徵在於，分散液的用量按其相對木漿及／或化學紙漿固含量的非水含量計為 0.001 至 10 重量%；本發明關於依此方法製造的紙、紙板及硬紙板、和包含懸浮木漿及／或化學紙漿與含有至少一聚合物之水性輻射硬化型分散液的組成物，其特徵在於聚合物含有陽離子基團。

The present invention relates to a process for the production of sized and/or wet-strength papers, paperboards or cardboards, wherein an aqueous radiation-curable dispersion containing water and at least one polymer, characterized in that the polymer contains cationic groups, is mixed with suspended wood pulp and/or chemical pulp and this mixture is sieved, pressed, thermally dried and then radiation-cured, characterized in that the dispersion is employed in amounts, based on its non-aqueous content in relation to the solid content of the wood pulp and/or chemical pulp, of from 0.001 to 10 wt.%, the papers, paperboards and cardboards produced by this process, and compositions comprising suspended wood pulp and/or chemical pulp and an aqueous radiation-curable dispersion containing at least one polymer, characterized in that the polymer contains cationic groups.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100147614

※申請日：100.12.21

※IPC 分類：D41H17/57(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製造上膠及/或溼強度化紙、紙板及硬紙板之方法

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF SIZED AND/OR
WET-STRENGTH PAPERS, PAPERBOARDS AND
CARDBOARDS

二、中文發明摘要：

本發明係關於製造上膠及/或濕強度化紙、紙板或硬紙板之方法，其中將含有水和至少一聚合物之水性輻射硬化型分散液（其特徵在於聚合物含有陽離子基團）與懸浮木漿及/或化學紙漿混合，並將此混合物經篩濾、擠壓、熱乾燥，接著照射輻射硬化，其特徵在於，分散液的用量按其相對木漿及/或化學紙漿固含量的非水含量計為 0.001 至 10 重量%；本發明關於依此方法製造的紙、紙板及硬紙板、和包含懸浮木漿及/或化學紙漿與含有至少一聚合物之水性輻射硬化型分散液的組成物，其特徵在於聚合物含有陽離子基團。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for the production of sized and/or wet-strength papers, paperboards or cardboards, wherein an aqueous radiation-curable dispersion containing water and at least one polymer, characterized in that the polymer contains cationic groups, is mixed with suspended wood pulp and/or chemical pulp and this mixture is sieved, pressed, thermally dried and then radiation-cured, characterized in that the dispersion is employed in amounts, based on its non-aqueous content in relation to the solid content of the wood pulp and/or chemical pulp, of from 0.001 to 10 wt.%, the papers, paperboards and cardboards produced by this process, and compositions comprising suspended wood pulp and/or chemical pulp and an aqueous radiation-curable dispersion containing at least one polymer, characterized in that the polymer contains cationic groups.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於利用含有至少一聚合物（其特徵在於存在陽離子基團）的水性輻射硬化型分散液來製造上膠及/或濕強度化紙、紙板及硬紙板之方法、以此製得的紙、紙板及硬紙板、和包含懸浮木漿、化學紙漿及/或纖維素與含有陽離子基團之水性輻射硬化型聚合物分散液的組成物。

【先前技術】

在此之「紙、紙板及硬紙板」用語包括片狀木漿和製品，其由取自天然和合成來源的纖維狀纖維素材料製得。由源自合成物質（如聚醯胺、聚酯或聚丙烯酸樹脂纖維）和礦物纖維（如石棉或玻璃）的纖維素與非纖維素材料組合物製得的片狀木漿和製品亦包括在內。

在製造紙、紙板及硬紙板的方法中，採用樹脂膠（烷基烯酮二聚體（AKD）或烷化丁二酸酐（ASA））做為標準上漿劑，其概述尤其可參見”A. Pingel Keuth, *Chem. Unserer Zeit*, 2005, 39, p.402-409”、“J. Blechschmidt, *Taschenbuch der Papiertechnik*, Carl Hanser Verlag, Munich, 2010, p.228 起和 p.300”、“R. Schumacher, *Stand und Perspektiven des Einsatzes von Leimungsmitteln in der Papier-, Karton- und Papierindustrie*, in: *Leimen, Füllen und Färben von Papier und Karton*, *Papiertechnische*

Akademie, 1999, 編者: H. G. Völkel, F. Bräuning”。

樹脂膠係以改質木樹脂、結合鋁鹽為基料，其在流漿箱前即與存料一同懸浮。使用樹脂膠的缺點為上膠控制困難，因為只有在 pH 為 4.7 時才是最佳上膠方式，然在酸性 pH 下上膠將造成相關大量廢紙、其他紙添加劑的變通性低和紙的穩定度低。

上膠主要係以烷基烯酮二聚體 (AKD) 或烷化丁二酸酐 (ASA) 施行。AKD 和 ASA 為疏水性化學品，其藉助保護膠體而轉化成水性分散液，例如陽離子澱粉或聚乙烯胺 (亦參見 DE-A1 19710616)。使用 AKD 和 ASA 上膠係在中性 pH 下進行，其必須精確控制，以達最佳上膠效果 (US-A 2006/ 0231223 [0026])。製造紙、紙板及硬紙板時使用 AKD 和 ASA 的缺點為 AKD 和 ASA 分散液的儲存穩定度有限，因為 ASA 和 AKD 係活性物質，AKD 特別容易水解 (在控制條件下，AKD 分散液可穩定儲存約 30 天)。另外，分散液具高黏度且固含量只有 20 重量%，故涉及物流和使用成本很高。

現今製紙用濕強度化劑本質上以三聚氰胺樹脂或聚醯胺表氯醇樹脂 (PAAE 樹脂) 為基料。兩種濕強度化劑的缺點為，若取得廢紙，只能再次隨便打漿乾廢紙，即經粉碎及再懸浮後返回流漿箱。因此製造濕強度化紙時很容易獲得相當大量的廢料。

在 DE-A1 4436058 中，採用聚醚-親水化聚異氰酸酯做為製紙用濕強度化劑。此系統有使用期限，且可能只

有數分鐘至數小時。此乃因異氰酸酯與水反應後降解成胺，接著加成至仍游離的異氰酸酯所致。經過短暫的時間（所謂”使用期限”），分子量即增大而產生非常高、無法接受的黏度。

US-A1 3971764、WO-A1 97/45395 和 EP-A1 0165150 描述以陽離子親水化聚胺酯分散液做為製紙用上漿劑。替紙上膠係在紙乾燥期間達成且未及時脫離乾燥。依此上膠的廢紙難以打漿。須按任何速率添加其他上漿劑至打漿廢紙中；由於不易計量重新添加的上漿劑，以致又引起其他製程問題。因干擾物質形成，故需添加其他化學品。已乾燥的上膠紙不再打漿，而是必須丟棄。

輻射硬化型水性聚胺酯(甲基)丙烯酸酯分散液已知係做為輻射硬化型塗漆的黏結劑。申請案 EP-A1 753531、EP-A2/A3 1106633 和 EP-A1 1958974 為典型代表。其描述非離子、陰離子或陽離子親水化聚胺酯(甲基)丙烯酸酯，其特別用作木漆的水性分散液。其尤其還描述紙、紙板或硬紙板的塗層/塗漆，但未敘述使用這些分散液來製造上膠及/或濕強度化紙、紙板或硬紙板。塗漆不等同於製紙用上漿劑及/或濕強度化劑，因為塗漆係塗佈組成，其利用化學及/或物理方法而薄薄地塗抹於物件及構成封閉固體膜。其具有保護、裝飾或功能性目的。另一方面，用於製造上膠及/或濕強度化紙、紙板或硬紙板的上漿劑及/或濕強度化劑係與化學紙漿及/或木漿混合，製紙後留在紙內而不形成封閉膜，也可能與纖維素

纖維反應或在位沉積於上，並具疏水化纖維素纖維及賦予濕紙、紙板或硬紙板尺寸穩定度的功能。

利用先前技術已知上漿劑及/或濕強度化劑的習知方法在製紙製程方面有一些缺點：需精確控制反應參數（如 pH）、所用分散液缺乏儲存穩定度及所得廢紙缺少再打漿性，即經粉碎及懸浮後可返回流漿箱。

本發明目的係提供製造上膠及/或濕強度化紙、紙板和硬紙板的新穎改良方法，其克服上述缺點。另外，根據本發明方法做為上漿劑及/或濕強度化劑的分散液應具有良好的滯留性質，即應被纖維素纖維有效吸收，且可在不同條件下（如 pH、溫度、濃度）用於各種配方。特別地，宜達成所得廢紙的再打漿性，即廢紙經粉碎及懸浮後應可返回流漿箱。另外，用於根據本發明方法的分散液應有低黏度且固含量比至今習用的 AKD 或 ASA 分散液高。

驚人地發現，根據本發明方法，含有至少一聚合物的水性輻射硬化型分散液（其特徵在於聚合物含有陽離子基團）係極為適合製造上膠及/或濕強度化紙、紙板及硬紙板和適合疏水化纖維素纖維。在本發明方法中，上膠或疏水化動作僅在輻射硬化已乾燥的紙後完成。其優點為可再次打漿已乾燥、但未遭輻射硬化的紙、紙板及硬紙板，即不必丟棄廢紙，而能輕易送回製紙製程。因此，根據本發明的方法比至今習用的方法更有彈性。

迄今已知只有水性輻射硬化型黏結劑封閉膜可利用

輻射硬化。故預期化學紙漿或木漿對高能輻射有高吸收比，是以在本發明方法中，輻射不會造成上膠。然驚人地發現，藉由輻照可達成上膠及/或濕強度化紙、紙板及硬紙板。

【發明內容】

本發明提供製造上膠及/或濕強度化紙、紙板及硬紙板之方法，其中將含有至少一聚合物（其特徵在於聚合物含有陽離子基團）的水性輻射硬化型分散液與懸浮木漿及/或化學紙漿混合，將此混合物經篩濾、擠壓、熱乾燥，接著照射輻射硬化，其特徵在於，輻射硬化型分散液的用量按其相對木漿及/或化學紙漿固含量的非水含量計為 0.001 至 10 重量%，較佳為 0.01 至 5 重量%，更佳為 0.1 至 3 重量%。

本發明亦提供組成物，包含懸浮木漿及/或化學紙漿與含有至少一聚合物的水性輻射硬化型分散液，其特徵在於，輻射硬化型分散液的存在量按其相對木漿及/或化學紙漿固含量的非水含量計為 0.001 至 10 重量%，且聚合物含有陽離子基團。

水性輻射硬化型分散液的特徵在於，其含有輻射硬化型不飽和基團，其與聚合物(ii)鍵合及/或以所謂活性稀釋劑(i)的輻射硬化型單體形式存在。

含有陽離子基團的適合聚合物例如為聚酯、聚胺酯、聚環氧化物、聚醚、聚醯胺、聚矽氧烷、聚碳酸酯、

聚環氧化物(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚胺酯聚(甲基)丙烯酸酯及/或聚(甲基)丙烯酸酯系聚合物。

有利地，在每 1 公斤的分散液之非水成分中，分散液的輻射硬化型雙鍵含量為 0.3 至 6.0 莫耳，較佳為 0.4 至 4.0 莫耳，更佳為 0.5 至 3.0 莫耳，以下稱為莫耳/公斤非水成分。

有利地，分散液的重平均分子量 M_w 為 1500 至 3000000 克/莫耳，較佳為 2000 至 500000 克/莫耳，更佳為 2500 至 100000 克/莫耳。重平均分子量 M_w 係利用凝膠滲透層析法及使用聚苯乙烯做為標準品而測定。

有利地，在每 1 公斤的分散液之非水成分中，分散液的陽離子基團密度為 0.05 至 10.0 毫莫耳，較佳為 0.1 至 5.0 毫莫耳，更佳為 0.2 至 3.0 毫莫耳，以下稱為毫莫耳/公斤非水成分。

有利地，分散液的平均粒徑為 5 至 500 奈米 (nm)，較佳為 30 至 300nm，更佳為 50 至 200nm。平均粒徑係利用雷射相關光譜測定。

在一具體實例中，輻射硬化型分散液包含一或更多聚胺酯(甲基)丙烯酸酯(ii)和選擇性一或更多活性稀釋劑(i)，其含有至少一輻射硬化型不飽和基團。

較佳地，聚胺酯(甲基)丙烯酸酯(ii)為下列反應產物：

- (1) 一或更多化合物，具有至少一對異氰酸酯具反應性的基團與至少一可經歷自由基聚合反應的不飽和基團；

- (2) 不同於(1)的選擇性一或更多單體及/或聚合化合物；
- (3) 一或更多化合物，具有至少一對異氰酸酯具反應性的基團與另外至少一陽離子及/或潛在陽離子基團；
- (4) 一或更多有機聚異氰酸酯；以及
- (5) 不同於(1)至(3)的選擇性化合物，且具有至少一胺官能基。

在本發明的內容中，「(甲基)丙烯酸酯」與對應的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能基或二者混合物有關。

組分(1)包含一或更多化合物，具有對異氰酸酯具反應性的至少一基團與可經歷自由基聚合反應的至少一不飽和基團。此化合物例如為含有不飽和基團的寡聚物和聚合物，例如聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、聚醚酯(甲基)丙烯酸酯、具烯丙基醚結構單元的不飽和聚酯、聚環氧化物(甲基)丙烯酸酯、與含有不飽和基團、分子量小於 700 克/莫耳的單體、和上述化合物的組合物。

在聚酯(甲基)丙烯酸酯中，含有羥基且 OH 值為每克物質有 15 至 300 毫克之 KOH (較佳為每克物質有 60 至 200 毫克之 KOH) 的聚酯(甲基)丙烯酸酯做為組分(1)。共有 7 組單體成分 ((a)至(g)) 可用作組分(1)來製備羥官能基聚酯(甲基)丙烯酸酯。

第一組(a)含有烷二醇或二醇或其混合物。烷二醇的

分子量為 62 至 286 克/莫耳。烷二醇較佳選自由乙二醇、1,2-與 1,3-丙二醇、1,2-、1,3-與 1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、環己烷-1,4-二甲醇、1,2-與 1,4-環己二醇、2-乙基-2-丁基丙二醇所組成的群組。較佳的二醇為含醚氧之二醇，例如二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇，其數目平均分子量 M_n 為 200 至 4000 克/莫耳，較佳為 300 至 2000 克/莫耳，更佳為 450 至 1200 克/莫耳。上述二醇與 ϵ -己內酯或其他內酯的反應產物也可做為二醇。

第二組(b)含有三官能基或超過三官能基、分子量為 92 至 254 克/莫耳的醇及/或源自這些醇的聚醚。三官能基或超過三官能基醇以丙三醇、三羥甲基丙烷、新戊四醇、二新戊四醇和山梨醇尤佳。聚醚以 1 莫耳的三羥甲基丙烷與 4 莫耳的乙烯氧化物的反應產物尤佳。

第三組(c)含有單醇。單醇以選自由乙醇、1-與 2-丙醇、1-與 2-丁醇、1-己醇、2-乙基己醇、環己醇和苄醇所組成的群組尤佳。

第四組(d)含有分子量為 104 至 600 克/莫耳的二羧酸及/或其酸酐。二羧酸和其酸酐較佳選自由酞酸、酞酐、異酞酸、四氫酞酸、四氫酞酐、六氫酞酸、六氫酞酐、環己烷二羧酸、順丁烯二酐、反丁烯二酸、丙二酸、丁二酸、丁二酐、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、十二雙酸、如第六組(f)所列脂肪酸的氫化二聚體

所組成的群組。

第五組(e)含有偏苯三甲酸或偏苯三酸酐。

第六組(f)含有單羧酸，例如苯甲酸、環己烷羧酸、2-乙基己酸、己酸、辛酸、癸酸、十二酸、和天然與合成脂肪酸，例如十二、十四、十六、十七、十八、二十二、二十六、十六炔、十八烯、二十、十八碳二烯、十八碳三烯和二十碳四烯酸。

第七組(g)含有丙烯酸、甲基丙烯酸及/或二聚丙烯酸。

含羥基的適合聚酯(甲基)丙烯酸酯(1)含有組(a)或(b)之至少一成分與組(d)或(e)之至少一成分的反應產物和組(g)之至少一成分。組(a)之成分以選自由乙二醇、1,2-與 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、環己烷-1,4-二甲醇、1,2-與 1,4-環己二醇、2-乙基-2-丁基丙二醇、選自由二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇和三丙二醇所組成群組的含醚氧之二醇所組成的群組尤佳。組(b)之成分較佳選自由丙三醇、三羥甲基丙烷、新戊四醇、或 1 莫耳的三羥甲基丙烷與 4 莫耳的乙烯氧化物的反應產物所組成的群組。組(d)與(e)之成分以選自由酞酐、異酞酸、四氫酞酐、六氫酞酸、六氫酞酐、順丁烯二酐、反丁烯二酸、丁二酐、戊二酸、己二酸、十二雙酸、如第六組(f)所列脂肪酸的氫化二聚體和偏苯三酸酐所組成的群組尤佳。組(g)之成分較佳為丙烯酸。

具分散作用的一般已知基團亦可選擇性併入聚酯

(甲基)丙烯酸酯中。故聚乙二醇及/或甲氧基聚乙二醇可用作醇組分的一部分。聚乙二醇、聚丙二醇和其源自醇之嵌段共聚物與聚二醇之單甲基醚可做為組分。數目平均分子量 M_n 為 500 至 1500 克/莫耳的聚乙二醇單甲基醚特別適合。

酯化後，一些仍游離的未酯化羧基（特別是(甲基)丙烯酸的羧基）另可與單、二或聚環氧化物反應。較佳的聚環氧化物為單體、寡聚或聚合雙酚 A、雙酚 F、己二醇及/或丁二醇的縮水甘油醚或其乙氧化及/或丙氧化衍生物。此反應特別可用於增加聚酯(甲基)丙烯酸酯的 OH 值，因為各例的 OH 基係在聚環氧化物-酸反應中形成。所得產物的酸價為 0 至 20 毫克 KOH/克，且以 0 至 5 毫克 KOH/克物質尤佳。反應較佳由催化劑催化，例如三苯膦、硫二甘醇、銨及/或磷鹵化物及/或鋅或錫化合物，例如乙基己酸錫(II)。

聚酯(甲基)丙烯酸酯的製備描述於 DE-A 4 040 290 的第 3 頁第 25 行到第 6 頁第 24 行、DE-A 3 316 592 的第 5 頁第 14 行到第 11 頁第 30 行、和 P. K. T. Oldring 編輯的"*Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, vol. 2, 1991, SITA Technology, London*"的第 123 至 135 頁。

含羥基及源自丙烯酸及/或甲基丙烯酸與聚醚反應的聚酯(甲基)丙烯酸酯亦適合做為組分(1)，例如具任何預定羥基及/或胺官能基起始分子（如三羥甲基丙烷、乙

二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、丙三醇、新戊四醇、新戊二醇、丁二醇和己二醇)之乙烯氧化物、丙烯氧化物及/或四氫呋喃的同元、共同或嵌段共聚物。

已知就其本身而言，含羥基且 OH 值為 20 至 300 毫克 KOH/克(較佳為 100 至 280 毫克 KOH/克，更佳為 150 至 250 毫克 KOH/克)的聚環氧化物(甲基)丙烯酸酯、或含羥基且 OH 值為 20 至 300 毫克 KOH/克(較佳為 40 至 150 毫克 KOH/克，更佳為 50 至 140 毫克 KOH/克)的聚胺酯(甲基)丙烯酸酯亦適合做為組分(1)。此化合物又描述於 P. K. T. Oldring 編輯的"*Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, vol. 2, 1991, SITA Technology, London*"的第 37 至 56 頁。含羥基的聚環氧化物(甲基)丙烯酸酯特別係以丙烯酸及/或甲基丙烯酸與單體、寡聚或聚合雙酚 A、雙酚 F、己二醇及/或丁二醇的聚環氧化物(縮水甘油化合物)或其乙氧化及/或丙氧化衍生物的反應產物為基料。

含(甲基)丙烯酸酯基團的單羥官能基醇亦適合做為組分(1)，例如具 2-羥乙基(甲基)丙烯酸酯、經己內酯加長改質之 2-羥乙基(甲基)丙烯酸酯(如 Pemcure[®] 12A (Cognis, 德國))、2-羥丙基(甲基)丙烯酸酯、4-羥丁基(甲基)丙烯酸酯、3-羥基-2,2-二甲基丙基(甲基)丙烯酸酯、二、三或五(甲基)丙烯酸酯的多元醇，其平均為單羥官能基，例如三羥甲基丙烷、丙三醇、新戊四醇、雙三羥甲基丙烷、二新戊四醇、乙氧化、丙氧化或烷氧化三

羥甲基丙烷、丙三醇、新戊四醇、雙三羥甲基丙烷、二新戊四醇或其技術等級混合物。

再者，(甲基)丙烯酸與選擇性含雙鍵之單體環氧化物化合物的反應產物也可做為含(甲基)丙烯酸酯基團的單羥官能基醇。較佳的反應產物選自由具縮水甘油(甲基)丙烯酸酯之(甲基)丙烯酸或三級飽和單羧酸之縮水甘油酯所組成的群組。三級飽和單羧酸例如為 2,2-二甲基丁酸、乙基甲基丁酸、乙基甲基戊酸、乙基甲基己酸、乙基甲基庚酸及/或乙基甲基辛酸。

列為組分(1)的化合物可單獨或混合使用。

組分(2)可包含分子量各為 32 至 240 克/莫耳的單體單、二及/或三醇，例如甲醇、乙醇、1-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、1-己醇、2-丙醇、2-丁醇、2-乙基己醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、2-乙基-2-丁基丙二醇、三甲基戊二醇、1,3-丁二醇、1,4-環己二甲醇、1,6-己二醇、1,2-與 1,4-環己二醇、氫化雙酚 A(2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷)、衍生自二聚體脂肪酸的二醇、2,2-二甲基-3-羥基丙酸(2,2-二甲基-3-羥基丙酯)、丙三醇、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、三羥甲基丁烷及/或蓖麻油，較佳為新戊二醇、1,4-丁二醇、1,4-環己二甲醇、1,6-己二醇及/或三羥甲基丙烷。

組分(2)另可包含寡聚及/或聚合羥官能基化合物。寡聚及/或聚合羥官能基化合物例如為官能度 1.0 至 3.0 的

聚酯、聚碳酸酯、聚醚碳酸酯聚醇、 C_2 -、 C_3 -及/或 C_4 -聚醚、聚醚酯及/或聚碳酸酯聚酯，其重量平均分子量 M_w 各為 300 至 4000 克/莫耳，較佳為 500 至 2500 克/莫耳。

羥官能基聚酯醇係以具如組分(2)所列單體、二和三醇之單、二和三羧酸和內酯系酯醇為基料者。羧酸例如為酞酸、異酞酸、四酞酸、偏苯三甲酸、己二酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、四氫酞酸、六氫酞酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、十二雙酸、脂肪酸之氫化二聚體、和飽和與不飽和脂肪酸，例如十六酸、十八酸、十四烯酸、十六炔酸、十八烯酸、十八碳二烯酸、十八碳三烯酸、蓖麻油酸和其技術等級混合物。在二和三羧酸中，也可使用類似酸酐。

羥官能基聚醚醇例如可由環醚聚合反應、或環氧烷與起始分子反應而得。羥官能基聚碳酸酯係端羥基聚碳酸酯，聚碳酸酯可由二醇、內酯改質之二醇或雙酚（如雙酚 A）與光氣或碳酸二酯（如二苯基碳酸酯或二甲基碳酸酯）反應而得。羥官能基聚醚碳酸酯聚醇例如為 DE-A 102008000475 所述構成聚胺酯分散液者。

組分(2)較佳為平均 OH 官能度 1.8 至 2.3（更佳為 1.9 至 2.1）的聚合羥官能基聚酯、聚碳酸酯、聚醚碳酸酯聚醇、 C_2 -、 C_3 -及/或 C_4 -聚醚、聚醚酯及/或聚碳酸酯聚酯。

組分(3)可包含具有對異氰酸酯具反應性的至少一基團與另外至少一陽離子及/或潛在陽離子基團的化合

物。潛在陽離子基團如藉由鹽類形成而轉化成對應的陽離子基團。適合的陽離子基團為銨基，潛在陽離子基團係一級、二級或三級胺基，潛在陽離子基團以三級胺基尤佳。異氰酸酯反應基較佳為羥基和一級或二級胺基。

適合做為組分(3)的具潛在陽離子基團之化合物例如為乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、2-丙醇胺、二丙醇胺、三丙醇胺、N-甲基乙醇胺、N-甲基二乙醇胺和 N,N-二甲基乙醇胺，較佳為三乙醇胺、三丙醇胺、N-甲基乙醇胺、N-甲基二乙醇胺和 N,N-二甲基乙醇胺，更佳為 N-甲基二乙醇胺和 N,N-二甲基乙醇胺。

潛在陽離子基團藉由與諸如無機酸（如氫氯酸、磷酸及/或硫酸）及/或有機酸（如甲酸、乙酸、乳酸、甲磺酸、乙磺酸及/或對甲苯磺酸）等中和劑反應而轉化成對應鹽類。在此情況下，中和程度較佳為 50%至 125%。至於鹼官能化聚合物，中和程度定義為酸鹼商。就鹼官能化聚合物而言，若中和程度大於 100%，則加入比聚合物所含鹼基還多的酸。

列為組分(3)的化合物亦可混合使用。

組分(4)可包含聚異氰酸酯，其選自由芳族、芳脂族、脂族或環脂族聚異氰酸酯或這些聚異氰酸酯的組合物所組成的群組。適合的聚異氰酸酯例如為 1,3-環己烷二異氰酸酯、1-甲基-2,4-二異氰酸基環己烷、1-甲基-2,6-二異氰酸基環己烷、四亞甲基二異氰酸酯、4,4'-二異氰酸基二苯甲烷、2,4'-二異氰酸基二苯甲烷、2,4-二異氰酸基甲

苯、2,6-二異氰酸基甲苯、 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基間或對伸萇基二異氰酸酯、1,6-六亞甲基二異氰酸酯、1-異氰酸基-3,3,5-三甲基-5-異氰酸基甲基環己烷（異佛酮二異氰酸酯或 IPDI）、4,4'-二異氰酸基二環己基甲烷、4-異氰酸基甲基-1,8-辛烷-二異氰酸酯（三異氰酸基壬烷；TIN）（EP-A 928 799）、所列具雙脲、碳二醯亞胺、異三聚氰酸酯、脲甲酸酯、亞胺基氧雜二吡二酮及/或脲二酮基團的聚異氰酸酯同系物或寡聚物和其混合物。具至少二游離的異氰酸酯基團、至少一脲甲酸酯基團和可經歷自由基聚合反應且透過脲甲酸酯基團鍵合（如 WO-A 2006/089935 所述組分(a)）之至少一 C=C 雙鍵的化合物亦適合做為組分(4)。組分(4)較佳為 1,6-六亞甲基二異氰酸酯、1-異氰酸基-3,3,5-三甲基-5-異氰酸基甲基環己烷（異佛酮二異氰酸酯或 IPDI）與 4,4'-二異氰酸基二環己基甲烷、具雙脲、碳二醯亞胺、異三聚氰酸酯、脲甲酸酯、亞胺基氧雜二吡二酮及/或脲二酮基團的 1,6-六亞甲基二異氰酸酯、1-異氰酸基-3,3,5-三甲基-5-異氰酸基甲基環己烷（異佛酮二異氰酸酯或 IPDI）和 4,4'-二異氰酸基二環己基甲烷同系物或寡聚物與 WO-A 2006/089935 所述之脲甲酸酯(甲基)丙烯酸酯和其混合物。

單與二胺及/或單或二官能胺基醇可做為組分(5)，以增加根據本發明聚胺酯(甲基)丙烯酸酯(ii)的重量平均分子量 M_w 。二胺較佳為對異氰酸酯基團比對水更具反應性者，因為聚胺酯(甲基)丙烯酸酯在水性介質中會選擇性加

長。二胺以選自由乙二胺、1,6-六亞甲基二胺、異佛酮二胺、1,3-、1,4-苯二胺、哌啶、4,4'-二苯基甲烷二胺、胺官能基聚乙烯氧化物、胺官能基聚丙烯氧化物（商品名稱為 Jeffamin[®] D 系列；位於歐洲比利時 Zavantem 的 Huntsman 公司）和聯氨所組成的群組尤佳，更佳為乙二胺。

單胺較佳選自由丁胺、乙胺和 Jeffamin[®] M 系列胺類（位於歐洲比利時 Zavantem 的 Huntsman 公司）、胺官能基聚乙烯氧化物、胺官能基聚丙烯氧化物及/或胺基醇所組成的群組。

活性稀釋劑(i)據悉為含有至少一能經歷自由基聚合反應之基團（較佳為丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯基團）的化合物，且較佳無對異氰酸酯或羥基具反應性的基團。化合物(i)較佳含有 2 至 6 個(甲基)丙烯酸酯基團，更佳為 4 至 6 個。

較佳的活性稀釋劑(i)在常壓下的沸點超過 200°C。

P. K. T. Oldring 編輯的"*Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, vol. II, Chapter III: Reactive Diluents for UV & EB Curable Formulations, Wiley and SITA Technology, London, 1997*"概述活性稀釋劑。

活性稀釋劑(i)例如為甲醇、乙醇、1-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、1-己醇、2-丙醇、2-丁醇、2-乙基己醇、二氫二環戊二烯醇、四氫呋喃甲醇、3,3,5-三甲基己醇、辛醇、

癸醇、十二醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、2-乙基-2-丁基丙二醇、三甲基戊二醇、1,3-丁二醇、1,4-環己二甲醇、1,6-己二醇、1,2-與 1,4-環己二醇、氫化雙酚 A (2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷)、丙三醇、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、三羥甲基丁烷、新戊四醇、雙三羥甲基丙烷、二新戊四醇和山梨醇等與(甲基)丙烯酸完全酯化的醇類、和所列醇類的乙氧化及/或丙氧化衍生物、和上述化合物經(甲基)丙烯酸化後所得的技術等級混合物。

所有已知的先前技術方法都可用來製備水性輻射硬化型分散液，較佳為聚胺酯(甲基)丙烯酸酯系分散液，例如乳化劑剪力、丙酮、預聚物混合、熔體乳化、酮亞胺與固體自發分散法或其衍生方法。這些方法的概要例如可參見”*Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, 4th edi., vol. E20/part2, p.1659, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987*”。較佳為熔體乳化和丙酮法，更佳為丙酮法。

根據本發明方法，於流漿箱前，以剪力混合水性輻射硬化型分散液與木漿及/或化學紙漿，及選擇性加入其他紙化學品及/或添加劑。經由流漿箱施用於篩，然後進行工業製紙、硬紙板或紙板的其他典型步驟，例如擠壓及熱乾燥。乾燥的紙、紙板或硬紙板遭輻射硬化而產生實際上膠及/或濕強度化效果。輻射硬化前或後，可進一

步處理紙、紙板或硬紙板，例如施行表面上膠、打磨及/或染色（參見”J. Blechschmidt, Taschenbuch der Papiertechnik, Carl Hanser Verlag, Munich, 2010”內文資訊）。根據本發明方法，可再次打漿已乾燥、但尚未遭輻射硬化的廢紙，即經粉碎及再懸浮後可送回流漿箱（謂之方法）。相較於已知方法，此為根據本發明方法的極大優勢。

用於根據本發明方法的分散液可與其他紙化學品或添加劑（如鈣鹽或鎂鹽）相容。實際上膠及/或濕強度化效果會先於乾紙、紙板或硬紙板中產生，因而主要與 pH 無關。精確維持 pH 在樹脂 ASA 或 AKD 上膠方面扮演重要的角色，以致很快即排除某些紙化學品或添加劑。

輻射硬化前，可先捲起根據本發明方法製造的乾紙、紙板和硬紙板，稍後再選擇性於不同位置展開供輻射硬化。

根據本發明方法，電磁輻射的能量足以引起(甲基)丙烯酸酯雙鍵產生自由基聚合反應，並選擇性加入適合輻射硬化紙、紙板或硬紙板的光起始劑。

輻射化學引起的聚合反應較佳係利用波長小於 400nm 的輻射施行，其較佳為 UV 光及/或電子束。

若使用 UV 輻射，則在存有光起始劑的情況下開始硬化。光起始劑原則上分成兩種：單分子型(I)和雙分子型(II)。適合類型(I)的系統為芳酮化合物，例如二苯甲酮結合三級胺、烷基二苯甲酮、4,4'-雙(二甲基胺基)二苯甲

酮 (Michler 酮)、蒽酮和鹵化二苯甲酮或所述種類的混合物。適合的起始劑類型(II)例如為安息香與其衍生物、聯苯甲醯縮酮、醯基膦氧化物、2,4,6-三甲基苄醯基二苯基膦氧化物、雙醯基膦氧化物、苯基乙醛酸酯、樟腦醯、 α -胺基烷基苯甲酮、 α,α -二烷氧基苯乙酮和 α -羥基烷基苯甲酮。較佳為容易併入水性分散液的光起始劑。此類產品例如為 Irgacure[®] 500 (二苯甲酮與(1-羥基環己基)苯基酮的混合物，取自德國 Ludwigshafen 的 BASF SE)、Irgacure[®] 819 DW (苯基雙(2,4,6-三甲基苄醯基)膦氧化物，取自德國 Ludwigshafen 的 BASF SE)、Esacure[®] KIP EM (寡-[2-羥基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮]，取自義大利 Aldizzate 的 Lamberti)。也可採用這些化合物的混合物。

光起始劑與分散於水中的聚合物共價結合係有利的。就聚胺酯(甲基)丙烯酸酯分散液而言，諸如 Irgacure[®] 2959 (1-[4-(2-羥基乙氧基)苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮，取自德國 Ludwigshafen 的 BASF SE) 的 OH 官能基光起始劑適於經由加成至 NCO 官能基上而與聚胺酯(甲基)丙烯酸酯鍵合。

諸如丙酮與異丙酮之極性溶劑亦可用於併入光起始劑。

輻射硬化以電子束尤佳。

輻射硬化可在紙、紙板和硬紙板可承受、又不損壞的任何溫度下施行。輻射硬化較佳係在 30°C 至 70°C 下

施行，因為高於室溫（23°C）時，分散液中可聚合雙鍵的轉化率較高，且紙、紙板和硬紙板仍不會損壞。

若適用，則在鈍氣大氣中（即無氧）施行硬化，以免氧抑制自由基交聯。

根據本發明方法，分散液亦可結合其他上漿劑及/或濕強度化劑，例如樹脂上膠劑、AKD 分散液、ASA 分散液、聚胺酯分散液、三聚氰胺樹脂、PAAE 樹脂和乙醛樹脂。其也可與交聯劑一起使用，例如嵌段及/或非嵌段聚異氰酸酯（其可具親水性或非親水性）、聚聚吡丙啶和聚碳二醯亞胺。

較佳地，分散液不結合其他上漿劑及/或濕強度化劑。

根據本發明方法，可加入或結合分散液使用製紙技術已知的礦物與化學添加劑，例如礦物填料與色素、保色劑、脫水促進劑、固定劑、光亮劑、染料和殺生物劑。

本發明亦提供根據本發明方法製造的紙、紙板和硬紙板。

根據本發明方法製造的紙、硬紙板和紙板的特色在於可快速調整疏水性。其製造方法變得更有彈性，因為實際上膠僅於輻射硬化時發生，而與熱乾燥無關。此好處為一旦乾燥、但尚未遭輻射硬化的紙很容易再次打漿及送回流漿箱（減少廢紙）。另外，相較於如樹脂上膠、AKD 上膠或 ASA 上膠等習知方法，根據本發明的方法實際上與 pH 無關。用於根據本發明方法的分散液的特色

在於有較高的非水含量與低黏度，且比習用 AKD 或 ASA 分散液更能穩定儲存。

【實施方式】

方法

根據 DIN 53185，滴定監測各例的 NCO 含量。

根據 DIN 53216，使所有非水成分蒸發後，重量測定聚胺酯分散液的固含量。

利用雷射相關光譜，測定平均粒徑。根據 DIN 53211，藉助 4 毫米（mm）的 DIN 杯來測定流動時間。

利用凝膠滲透層析法來測定聚胺酯(甲基)丙烯酸酯的重量平均分子量 M_w 係在以下系統施行：

泵	Hewlett Packard 1100 系列 II
注射器	Hewlett Packard 1100 系列 II
管柱烘箱	VDS-Optilab Jetstream 2+
偵測器	折射率偵測器、Hewlett Packard 1100 系列 II
管柱	1. PSS HEMA 40；50×7.8mm 2. PSS HEMA 1000；300×7.8mm 3. PSS HEMA 300；300×7.8mm 4. PSS HEMA 40；300×7.8mm 5. PSS HEMA 40；300×7.8mm
移動相	N,N-二甲基乙醯胺
流率	0.6 毫升/分鐘

壓力	100 巴
溫度	30°C
注射容積	100 微升
樣品濃度	13.4 克/升
分子量的標準品	PSS Polymer-Standard-Service GmbH, 德國 Mainz
分子樣品 [克/莫耳]	162; 374; 1620; 9130; 18100; 32500; 67500; 128000; 246000; 659000; 1000000

根據 DIN 53019, 在 23°C 和 40/秒的剪率下, 以球板式黏度計測定聚酯丙烯酸酯的黏度。

根據 DIN 53240, 使用乙酐測定 OH 值; 根據 DIN EN ISO 2114, 測定酸價; 根據 DIN 6162, 測定碘色值。

根據 DIN EN ISO 7027, 以取自 Hach 的 2100 AN 型濁度計測定濁度。單位為 TU (濁度單位)。

合成水性輻射硬化型聚合物分散液

(1) 聚酯丙烯酸酯

在回流狀態下, 於具攪拌器、內部溫度計、氣體入口和蒸餾附件的可加熱容器中, 攪拌 58.8 克的順丁烯二酐、734.4 克、OH 值 550 的乙氧化三羥甲基丙烷、77.6 克的聚乙二醇 1500、78.4 克的二乙二醇、12.5 克的對甲苯磺酸、0.1 克的甲氫醌和 300 克的異辛烷 4 小時, 同時通入氮流。接著將 345.6 克的丙烯酸、3.5 克的對甲苯磺酸、3.6 克的氫醌單甲基醚和 0.3 克的 2,5-二叔丁基氫醌

加到冷卻的混合物中。以水分離器加熱混合物，並強力沸騰約 14 小時，同時通入空氣流。當混合物的酸價降至 4 毫克 KOH/克以下時，反應終了。冷卻至 80°C 後，加入 36.8 克的雙酚 A 二縮水甘油醚，及在真空中(50 毫巴)蒸餾出異辛烷。聚酯丙烯酸酯(1)的碘色值為 0.7，23°C 時的黏度為 390 毫帕·秒，OH 值為 128 毫克 KOH/克物質。
(2)在無聚胺酯丙烯酸酯分散液的情況下，製備水性輻射硬化型水性聚胺酯丙烯酸酯分散液及用水稀釋成相同程度（根據本發明）

在 60°C 下，邊攪拌，邊使 528 份的聚酯丙烯酸酯(1)（組分(1)）、23.8 份的 N-甲基二乙醇胺（組分(3)）、178 份的 1-異氰酸基-3,3,5-三甲基-5-異氰酸基甲基環己烷（組分(4)）、0.75 份的 2,6-二叔丁基-4-甲酚和 0.3 份的二丁基十二酸錫反應成 NCO 含量達 0.1 重量%。然後加入 19.1 份的乳酸，並攪拌而進行中和。接著加入 1100 份的水及劇烈攪拌。所得輻射硬化型水性聚胺酯丙烯酸酯分散液（UV-PUD 2）的固含量為 40 重量%，流動時間為 13 秒，平均粒徑為 150nm、pH 為 4.2，雙鍵密度為 3.5 莫耳/公斤非水含量，重量平均分子量 M_w 為 5121 克/莫耳。把此分散液塗抹於玻璃且以 50°C 乾燥 10 分鐘後，將形成黏性膜。

(3)製備水性輻射硬化型聚胺酯丙烯酸酯分散液（根據本發明）

將 86.2 份的 2-羥乙基丙烯酸酯（組分(1)）、10.7 份

的 N-甲基二乙醇胺 (組分(3))、195 份的六亞甲基二異氰酸酯三聚體 Desmodur[®] N 3300 (Bayer MaterialScience AG, 德國 Leverkusen) (組分(4))、0.33 份的 2,6-二叔丁基-4-甲酚和 0.08 份的二丁基十二酸錫溶於 76 份的乙氧化新戊四醇四丙烯酸酯 Photomer[®] 4172F (Cognis AG, 德國 Düsseldorf) (組分(i))；在 60°C 下，邊攪拌，邊使溶液反應成 NCO 含量達 0.1 重量%。然後加入 8.6 份的乳酸，並攪拌而進行中和。接著邊攪拌，邊加入 570 份的水到澄清溶液中。所得輻射硬化型水性聚胺酯丙烯酸酯分散液 (UV-PUD 3) 的固含量為 41 重量%，流動時間為 32 秒，平均粒徑為 71nm、pH 為 3.6，雙鍵密度為 1.8 莫耳/公斤非水含量，重量平均分子量 M_w 為 2907 克/莫耳。把此分散液塗抹於玻璃且以 50°C 乾燥 10 分鐘後，將形成黏性膜。

(4)製備水性輻射硬化型聚胺酯丙烯酸酯分散液(對照組)

固含量 38 重量%、流動時間 20 秒，平均粒徑 71nm、pH 7.8 的水性陰離子親水化輻射硬化型聚胺酯丙烯酸酯分散液 Bayhydrol[®] UV 2280 (Bayer MaterialScience AG, 德國 Leverkusen) (UV-PUD 4) 做為對照組(4)。把此分散液塗抹於玻璃且以 50°C 乾燥 10 分鐘後，將形成無黏性膜。

(5)製備水性輻射硬化型聚胺酯丙烯酸酯分散液(對照組)

固含量 50 重量%、流動時間 24 秒，平均粒徑 110nm、pH 7.8 的水性陰離子親水化輻射硬化型聚胺酯丙烯酸酯

分散液 Bayhydrol[®] UV XP 2687 (Bayer MaterialScience AG, 德國 Leverkusen) (UV-PUD 5) 做為對照組(5)。把此分散液塗抹於玻璃且以 50°C 乾燥 10 分鐘後，將形成黏性膜。

製造手工紙

利用廚房用混合器，於 1000 毫升的水中，按最大級數粉碎 40 克的報紙 5 分鐘，以形成均勻、精細分割的紙漿。透過剪力，將 1 重量%的 Irgacure[®] 500 (二苯甲酮與 (1-羥基環己基)苯基酮的混合物，取自德國 Ludwigshafen 的 BASF SE；以水性輸送形式為基礎) 併入實施例(2)至(5)的輻射硬化型水性聚胺酯丙烯酸酯分散液中，用水將所得分散液稀釋成固含量為 4 重量%。在玻璃燒杯內，把表 1 定義的輻射硬化型水性聚胺酯丙烯酸酯分散液量輕輕地拌入 40 克上述製備之紙漿與 960 毫升水的混合物中，歷經 1 分鐘。接著在直徑 15 公分的濾紙上過濾所得紙懸浮液。進一步檢查濾液 (表 1 和 2) 供聚胺酯丙烯酸酯分散液的滯留性質測定，及檢查紙 (表 3) 供上膠測定。

測定聚胺酯丙烯酸酯分散液的滯留性質

將輻射硬化型水性聚胺酯丙烯酸酯分散液與紙漿 (表 1) 和輻射紙漿 (表 2) 攪拌後，測定濾液的濁度。藉由比較含有 (表 1) 與不含 (表 2) 紙漿之分散液的濾液濁度，可測定各種分散液被纖維素纖維吸收的程度。不以輻射硬化型水性聚胺酯丙烯酸酯分散液、而是僅以

對應水量（表 1 和 2：“無 UV-PUD”）處理紙漿來當作濾液的最小濁度參考值。

表 1：滯留性質評估：與紙漿攪拌後，測定濾液的濁度，以 TU（濁度單位）表示

無 UV-PUD	按紙量計的聚胺酯丙烯酸酯量（固體/固體）	UV-PUD (2)	UV-PUD (3)	UV-PUD (4) （對照組）	UV-PUD (5) （對照組）
1.8	2.5 重量% ¹	5.8	3.3	57	400
	0.25 重量% ²	4.3	2.3	10	30
	0.025 重量% ³	2.0	2.7	1.5	11

¹ 將 1 克的輻射硬化型水性聚胺酯丙烯酸酯分散液（固含量 4 重量%）塗抹於 1.6 克在 1000 毫升水中懸浮的紙。

² 將 0.1 克的輻射硬化型水性聚胺酯丙烯酸酯分散液（固含量 4 重量%）塗抹於 1.6 克在 1000 毫升水中懸浮的紙。

³ 將 0.01 克的輻射硬化型水性聚胺酯丙烯酸酯分散液（固含量 4 重量%）塗抹於 1.6 克在 1000 毫升水中懸浮的紙。

表 2：滯留性質評估的比較值：用和表 1 一樣的水量稀釋、但無紙漿的聚胺酯丙烯酸酯分散液的濁度，以 TU（濁度單位）表示

無 UV-PUD	稀釋之 UV-PUD 的固含量	UV-PU D (2)	UV-PU D (3)	UV-PUD (4) （對照組）	UV-PUD (5) （對照組）
1.8	0.004 重量% ⁴	359	150	60	574
	0.0004 重量% ⁵	19	33.2	6.9	67
	0.00004 重量% ⁶	1.8	6.9	1.8	6.3

⁴ 用 1000 毫升的水稀釋 1 克的輻射硬化型水性聚胺酯丙烯酸

酸酯分散液（固含量 4 重量％）。

⁵ 用 1000 毫升的水稀釋 0.1 克的輻射硬化型水性聚胺酯丙烯酸酯分散液（固含量 4 重量％）。

⁶ 用 1000 毫升的水稀釋 0.01 克的輻射硬化型水性聚胺酯丙烯酸酯分散液（固含量 4 重量％）。

表 1 顯示，特別是添加較多輻射硬化型水性聚胺酯丙烯酸酯分散液的濾液（表 1 的 UV-PUD 2 和 3）濁度明顯比無紙漿的對應濾液（表 2 的 UV-PUD 2 和 3）濁度低。此表示根據本發明分散液的大部分陽離子親水化聚胺酯丙烯酸酯（表 1 的 UV-PUD 2 和 3）被纖維素纖維吸收。熟諳此技術者稱為上膠劑有很好的滯留性質。把輻射硬化型水性聚胺酯丙烯酸酯分散液(2)和(3)加到紙漿時，可看到清楚的紙粒絮凝，此同樣代表非常好的滯留性質。

相較於無紙漿的對應濾液（表 2 的對照實施例 UV-PUD 4 和 5），含紙漿的對照實施例 UV-PUD (4)和(5)（表 1）的濾液濁度幾乎沒有下降。把輻射硬化型水性聚胺酯丙烯酸酯分散液(4)和(5)加到紙漿時，也看不到紙粒絮凝。因此評定對照實施例 UV-PUD (4)和(5)的滯留性質不佳。

測定紙的上膠效果

以 50°C 乾燥上述已過濾的紙 4 小時，並且分成相等大小的三份。一份不遭輻射硬化，一份以 UV 光硬化，一份則以電子束硬化。為評估紙的上膠效果，將一滴水

置於紙的表面及測量水被紙吸收的時間（表 3）。”無 UV-PUD”的時間當作參考值，因為此係未上膠紙，即無添加輻射硬化型水性聚胺酯丙烯酸酯。

紙的再打漿性

利用混合器，於 1000 毫升的水中，再次打漿已乾燥、但尚未遭輻射硬化且已以水性輻射硬化型聚胺酯丙烯酸酯分散液(2)處理的紙，如上述般過濾及乾燥混合物。省略重新添加水性輻射硬化型聚胺酯分散液。為評估再打漿紙的上膠效果，將一滴水置於紙的表面及測量水被紙吸收的時間（表 3 的 UV-PUD2 ”再打漿”）。

表 3：上膠效果評估：水滴被紙吸收的時間

	無 UV-PU D ⁷	按紙量計的聚胺酯丙烯酸酯量（固體/固體）	UV-P UD (2)	UV-P UD (3)	UV-PU D (4)（對照組）	UV-PU D (5)（對照組）	UV-PU D(2)-再打漿 ⁸
不輻射硬化	27 秒	2.5 重量% ⁹	90 秒	125 秒	14 秒	11 秒	94 秒
		0.25 重量% ¹⁰	9 秒	6 秒	20 秒	8 秒	10 秒
		0.025 重量% ¹¹	8 秒	11 秒	16 秒	9 秒	11 秒
UV 硬化 ¹²	25 秒	2.5 重量% ⁹	104 秒	134 秒	13 秒	16 秒	121 秒
		0.25 重量% ¹⁰	13 秒	9 秒	17 秒	16 秒	13 秒
		0.025 重量% ¹¹	7 秒	14 秒	16 秒	12 秒	10 秒
電子束硬化 ¹³	29 秒	2.5 重量% ⁹	402 秒	291 秒	17 秒	34 秒	390 秒
		0.25 重量% ¹⁰	33 秒	13 秒	18 秒	18 秒	32 秒
		0.025 重量% ¹¹	23 秒	11 秒	23 秒	14 秒	20 秒

- ⁷ 只用水、而無水性輻射硬化型聚胺酯丙烯酸酯分散液處理的紙。所得時間值為未上膠紙之疏水性/親水性的參考值。
- ⁸ 利用混合器，於 1000 毫升的水中，再次打漿已乾燥、但尚未遭輻射硬化且已以水性輻射硬化型聚胺酯分散液(2)處理的紙，如上述般利用濾紙過濾及乾燥混合物。省略重新添加輻射硬化型水性聚胺酯丙烯酸酯分散液。
- ⁹ 將 1 克的水性輻射硬化型聚胺酯丙烯酸酯分散液（固含量 4 重量%）塗抹於 1.6 克在 1000 毫升水中懸浮的紙。
- ¹⁰ 將 0.1 克的水性輻射硬化型聚胺酯丙烯酸酯分散液（固含量 4 重量%）塗抹於 1.6 克在 1000 毫升水中懸浮的紙。
- ¹¹ 將 0.01 克的輻射硬化型水性聚胺酯丙烯酸酯分散液（固含量 4 重量%）塗抹於 1.6 克在 1000 毫升水中懸浮的紙。
- ¹² 傳送帶速度=5 公尺/分鐘，汞汽燈，輻射功率=80 瓦/公分。
- ¹³ 能量劑量=5 毫雷得（Mrad）。

根據本發明含 2.5 重量%之聚胺酯丙烯酸酯的 UV-PUD (2)和(3)（表 3）即使未遭輻射硬化，也有疏水化或替紙上膠的效果。UV 光輻照後的效果明顯增強，電子束輻照後尤其顯著。已以水性輻射硬化型聚胺酯丙烯酸酯分散液(2)處理的再打漿紙性能類似具上膠效果、但未再打漿的紙。此表示再打漿乾紙係沒有問題的。

對照實施例 UV-PUD (4)和(5)顯示輻射硬化前或後都偵測不到疏水化或替紙上膠的效果。

分散液的儲存穩定度

在另一實驗中，根據本發明之分散液(2)和(3)一度在 23°C 下儲存 6 個月，一度在 40°C 下儲存 4 週。在所有例子中，分散液可穩定儲存且無沈降或混凝現象。根據本發明之分散液(2)和(3)的非水含量為 40 重量%。從物流觀點看來，其優於 AKD 或 ASA 分散液；另外，其也是非常稀薄的液體，即很容易加工。

測試濕強度

根據 ASTM 標準測試法 D 829-97、D 828-97 和 D 685-93，測試紙的濕強度。

製造手工紙

按紙計（固體/固體），將 80 克的紙漿和精確計算用量的聚胺酯丙烯酸酯分散液加到 341 毫升的水中，以得一定量的聚胺酯丙烯酸酯。以含有 1 重量%之聚胺酯丙烯酸酯的紙為例，將 0.125 克、40%強度化聚胺酯丙烯酸酯分散液加到 80 克、固含量 6.25 重量%的紙漿和 341 毫升的水中。使混合物遭受 600 轉/分鐘的剪力 10 分鐘，接著立即刷到紙模上。於上側覆蓋吸墨紙，吸墨紙面朝下，把模放到桌上，將金屬篩置於另一側。移開金屬篩，把另一吸墨紙鋪在新形成的紙片上。接著利用輥壓機，於二氈布間擠壓整個系統兩次。移除氈布和吸墨紙，及以 121°C 乾燥紙 5 分鐘。

輻射硬化紙

按固定輻射劑量，利用電子束（表 4）硬化或利用 UV 光（表 5）硬化經輻射硬化型分散液濕強度化的乾紙。

製造濕強度化紙時，其經 UV 輻射硬化，於加入紙漿前，利用剪力，將 2 重量%的 Irgacure[®] 819 DW (分散於水中的雙醯基磷氧化物，取自德國 Ludwigshafen 的 BASF SE) 併入所用聚胺酯丙烯酸酯分散液中，及在鐵與鎵摻雜汞燈 (各例的燈具輸出為 80 瓦/公分) 下，按 3 公尺/秒的傳送帶速度來硬化乾紙。

接著在切割成 25.4mm×203.2mm 的紙帶前，將已遭輻射硬化的紙儲存在 23°C、相對大氣溼度 45.6%下 24 小時。

濕強度

把紙帶放到水中 2 小時，及於兩片吸墨紙間短暫擠壓而移除過多的水，並以 Instron[®] 4444(夾具間距為 101.6 毫米，抽拉速度為 25.4 毫米/分鐘) 測量拉伸強度。

在濕狀態測定上膠紙 (即以輻射硬化型水性聚胺酯分散液處理的紙) 相較於非上膠紙 (即未以輻射硬化型水性聚胺酯分散液處理的紙) 的拉伸強度相對改善效果。電子束硬化所達成的對應值參見表 4 和第 1 圖。UV 硬化所達成的對應值參見表 5 和第 2 圖。

表 4：上膠紙的拉伸強度相較於未上膠紙在濕狀態測定的濕強度¹⁴ 相對改善效果；硬化係利用電子束施行，輻射劑量列於括號內

按紙量計的聚胺酯丙烯酸酯量 (固體/固體)	0.5 重量%	1.0 重量%	2.0 重量%
UV-PUD(2) (3 毫雷得) ¹⁵	110%	178%	241%

UV-PUD(4) (對照組) (3 毫雷得)	68%	78%	68%
UV-PUD(5) (對照組) (3 毫雷得)	82%	73%	80%
UV-PUD(2) (7 毫雷得) ¹⁵	163%	233%	378%
UV-PUD(4) (對照組) (7 毫雷得)	96%	136%	108%
UV-PUD(5) (對照組) (7 毫雷得)	95	99	111%

¹⁴ 濕紙的拉伸強度相對改善值係基於各例的 6 次測量平均值。

¹⁵ 對所有聚胺酯丙烯酸酯含量來說，含有聚胺酯丙烯酸酯分散液(2)之紙的濕紙拉伸強度改善效果為輻射硬化前的 2%至 16%。

第 1 圖為上膠紙的拉伸強度相較於未上膠紙在濕狀態測定的濕強度 ¹⁶ 相對改善曲線圖；硬化係利用電子束施行，輻射劑量列於括號內。

¹⁶ 濕紙的拉伸強度相對改善值係基於各例的 6 次測量平均值。

表 5：上膠紙的拉伸強度相較於未上膠紙在濕狀態測定的濕強度 ¹⁷ 相對改善效果；硬化係利用 UV 光施行

按紙量計的聚胺酯丙烯酸酯量 (固體/固體)	0.5 重量%	1.0 重量%	3.0 重量%
UV-PUD(2) ¹⁸	235%	337%	903%
UV-PUD(4) (對照組)	未測得	145%	未測得

UV-PUD(5) (對照組)	未測得	136%	未測得
-----------------	-----	------	-----

- ¹⁷ 濕紙的拉伸強度相對改善值係基於各例的 6 次測量平均值。
- ¹⁸ 對所有聚胺酯丙烯酸酯含量來說，含有聚胺酯丙烯酸酯分散液(2)之紙的濕紙拉伸強度改善效果為輻射硬化前的 2%至 16%。

由於拉伸強度改善效果明顯小於根據本發明之聚胺酯丙烯酸酯含量為 1 重量%的實施例(2)，故未測得按紙量計聚胺酯丙烯酸酯含量（固體/固體）為 0.5 重量%、3.0 重量%之對照實施例(4)和(5)的拉伸強度相對改善效果。

第 2 圖為上膠紙的拉伸強度相較於未上膠紙在濕狀態測定的濕強度¹⁹相對改善曲線圖；硬化係利用 UV 光施行。

¹⁹ 濕紙的拉伸強度相對改善值係基於各例的 6 次測量平均值。

電子束硬化後，用於根據本發明方法的聚胺酯丙烯酸酯分散液(2)將隨紙中的聚胺酯丙烯酸酯分散液(2)濃度增加而產生更佳的濕強度（表 4 和第 1 圖）。同樣地，濕強度隨輻射劑量增加而提高。故根據本發明方法，可透過所用分散液濃度和輻射劑量來調整濕強度。

就聚胺酯丙烯酸酯分散液(2)而言，對所有聚胺酯丙烯酸酯濃度來說（表 4 和表 5 的腳註），輻射硬化前的濕

紙拉伸強度改善效果為 2%至 16%，其實際上代表拉伸強度幾乎沒有改善。此表示濕強度先受輻射硬化影響。

聚胺酯丙烯酸酯分散液(4)和(5)的對照實施例提供始終明顯較小的紙拉伸強度改善效果（即較小的濕強度）。實施例 4 和 5 的聚胺酯丙烯酸酯濃度越高，越無法進一步提高紙的濕強度。

亦可利用 UV 輻射（表 5、第 2 圖）來硬化用於根據本發明方法的聚胺酯丙烯酸酯分散液(2)。濕強度同樣可透過紙中的聚胺酯丙烯酸酯濃度調整。

雖然本發明已詳述如上，然應理解這些細節僅為說明之用，熟諳此技術者在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作各種更動與潤飾，因此本發明之保護範圍視申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為上膠紙的拉伸強度相較於未上膠紙在濕狀態測定的濕強度相對改善曲線圖；硬化係利用電子束施行，輻射劑量列於括號內。

第 2 圖為上膠紙的拉伸強度相較於未上膠紙在濕狀態測定的濕強度相對改善曲線圖；硬化係利用 UV 光施行。

【主要元件符號說明】

無

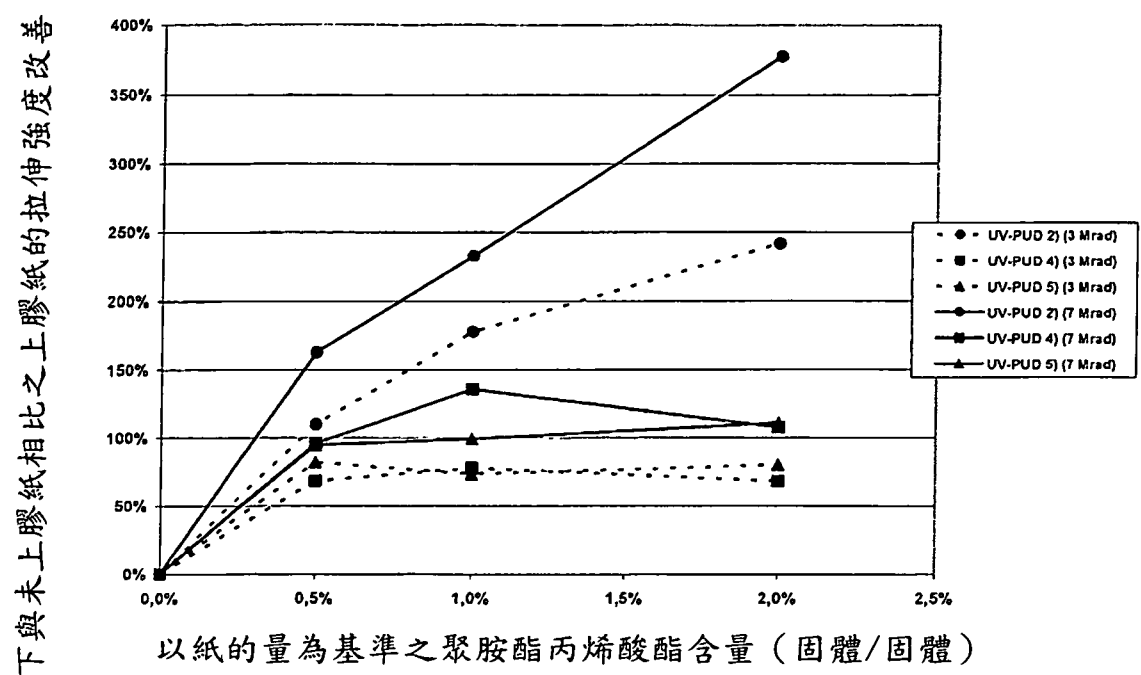
七、申請專利範圍：

1. 一種製造上膠及/或濕強度化紙、紙板及硬紙板之方法，該方法包含混合懸浮木漿及/或化學紙漿與含有至少一具有陽離子基團之聚合物的水性輻射硬化型分散液、篩濾該混合物、擠壓該混合物、熱乾燥該混合物，以及使該混合物照射輻射而硬化該混合物，其中該混合物按其相對該木漿及/或化學紙漿固含量的非水含量計包含 0.001 至 10 重量%的該水性輻射硬化型分散液，
其中該水性輻射硬化型分散液含有輻射硬化型不飽和基團，該輻射硬化型不飽和基團與該聚合物鍵合及/或以如同所謂活性稀釋劑(i)的輻射硬化型單體形式存在。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該輻射硬化型雙鍵的含量為 0.3 至 6.0 莫耳/公斤該分散液之非水成分。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該輻射硬化型分散液之重量平均分子量 M_w 為 1500 至 3000000 克/莫耳。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該分散液之平均粒徑為 5 至 500 奈米。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在每 1 公斤的該分散液之非水成分中，該分散液之陽離子基團密度為 0.05 至 10.0 毫莫耳。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該輻射硬化型水性分散液含有聚胺酯(甲基)丙烯酸酯(ii)做為該聚合物。
7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聚胺酯(甲基)丙烯酸酯(ii)為下列反應產物：
 - (1) 一或多種化合物，其具有至少一對異氰酸酯具反應性的基團與至少一可經歷自由基聚合反應的不飽和基團；
 - (2) 不同於(1)的選擇性一或更多單體及/或聚合性化合物；
 - (3) 一或多種化合物，其具有至少一對異氰酸酯具反應性的基團與另外至少一陽離子及/或潛在陽離子基團；
 - (4) 一或多種有機聚異氰酸酯；以及
 - (5) 不同於(1)至(3)的選擇性化合物，且具有至少一胺官能基。
8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，更包含粉碎及再懸浮已乾燥、但尚未硬化的廢紙，以及將經粉碎及再懸浮的乾燥廢紙送回該方法。
9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該輻射硬化係由一電子束施行。
10. 一種紙、紙板及硬紙板，係利用如申請專利範圍第 1 項之方法製造。
11. 一種組成物，包含懸浮木漿及/或化學紙漿與含有

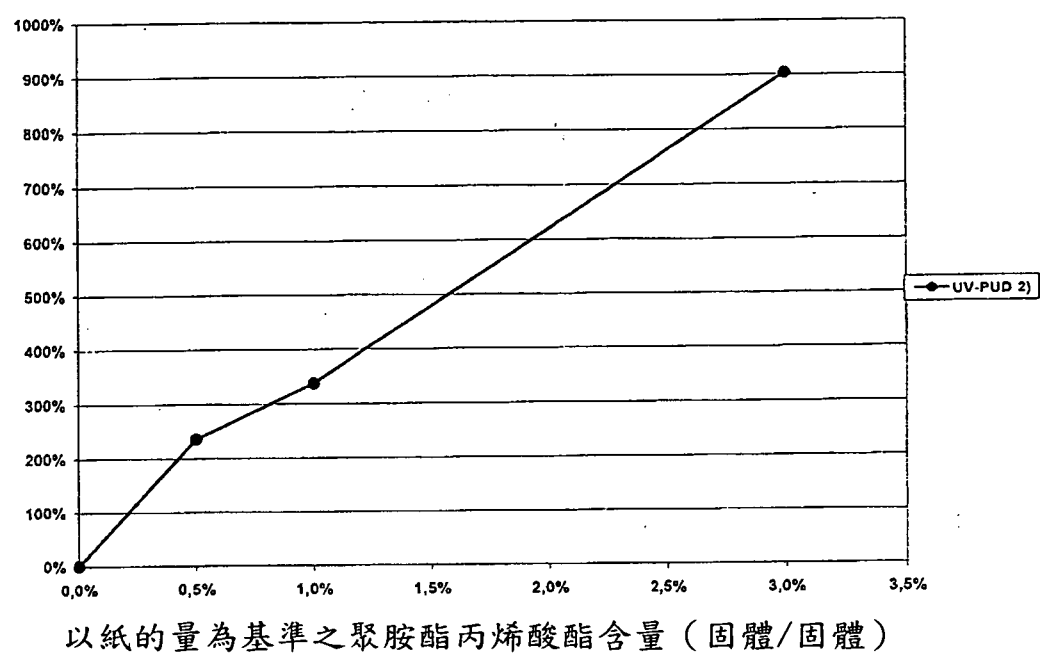
至少一聚合物的水性輻射硬化型分散液，其中該分散液的存在量按其相對該木漿及/或化學紙漿固含量的非水含量計為 0.001 至 10 重量%，且該聚合物含有陽離子基團。

八、圖式：



第1圖

在溼狀態下與未上膠紙相比之上膠紙的拉伸強度改善



第2圖